

Rühren bei 20 °C saugt man ab, wäscht mit wenig Methylenchlorid, Aceton und mit viel Wasser: 39,8 g (7b), aus Aceton schwach gelbe Blättchen vom Fp = 210 °C (Zers.).

Eingegangen am 19. September 1966 [Z 334]

[1] US-Pat. 3035030 (10. Juni 1960), Du Pont de Nemours, Erf.: E. G. Howard.

[2] R. Gompper u. W. Töpfl, Chem. Ber. 95, 2861 (1962).

[3] US-Pat. 3048596 (31. Aug. 1960), Du Pont de Nemours, Erf.: W. R. Hatchard.

[4] V. Meyer, Ber. dtsch. chem. Ges. 21, 353 (1888); 23, 1571 (1890); 24, 3535 (1891).

[5] P. Yates u. R. Moore, J. Amer. chem. Soc. 80, 5577 (1958).

[6] R. Huisgen, Angew. Chem. 75, 604 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 565 (1963).

[*] Über die geometrische Anordnung von R¹ und R² soll keine Entscheidung getroffen werden.

[7] D. Borrmann u. R. Wegler, Chem. Ber. 99, 1245 (1966).

[8] R. Wegler u. C. Metzger, DBP-Anm. F 43349 IVd/12p (4. Juli 1964).

VERSAMMLUNGSBERICHTE

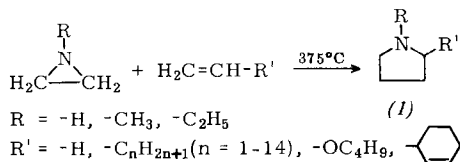
Cycloadditionen bei der thermischen Spaltung von Aziridinen in Gegenwart von Olefinen^[1]

M. Fremery, Hamburg

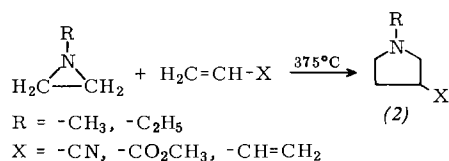
GDCh-Ortsverband Ruhr, am 14. Juli 1966 in Mülheim

Aziridine addieren sich oberhalb 300 °C unter Bildung von Pyrrolidinen (1) an Olefine. Die einstufige Reaktion kann entweder in flüssiger Phase im Autoklaven bei autogenem Druck oder in der Gasphase im Durchflußreaktor ausgeführt werden. Die Additionen verlaufen je nach Olefin mit Umsätzen von 35 bis 98 %. Das Olefin muß im 10- bis 20-fachen Überschuß vorliegen.

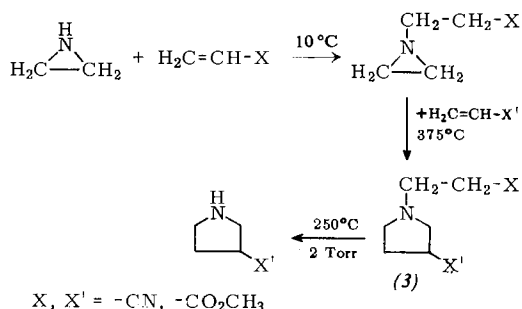
Alkene mit endständiger Doppelbindung sind wesentlich bessere Akzeptoren als Olefine mit mittelständiger Doppelbindung oder cyclische Alkene. NMR-Untersuchungen ergaben, daß die Alkylreste von Olefinen mit endständiger Doppelbindung in den Pyrrolidinen ausschließlich an C-2 stehen.



Olefine, deren Doppelbindung durch elektronegative Substituenten aktiviert ist, reagieren mit Aziridinen zu Pyrrolidinen (2), die den Substituenten an C-3 tragen.



Für diese Reaktion können jedoch nur N-substituierte Aziridine verwendet werden, da Aziridine ohne Substituent am Stickstoff zu Nebenreaktionen führen. Man erhält Pyrrolidine mit funktionellen Gruppen an C-3 und ohne



[1] Diese Arbeit wurde in den Laboratorien der Shell Development Co., Emeryville, Calif. (USA), ausgeführt.

Substituenten am Stickstoff jedoch, wenn man das als Ausgangsmaterial dienende Äthylenimin zunächst am Stickstoff mit einer gegen Wasserstoff austauschbaren Gruppe substituiert. Zu diesem Zweck erwies sich die Umsetzung von Äthylenimin mit Olefinen als günstig, deren Doppelbindung durch elektronegative Gruppen aktiviert ist (Prinzip der Michael-Reaktion):

Aus den gebildeten Pyrrolidinen (3) ließ sich der Substituent am Stickstoff durch eine thermische Retro-Michael-Reaktion wieder entfernen.

Auch Acetylen reagiert oberhalb 300 °C mit Aziridinen unter 1,3-Cycloaddition, wobei sich die entsprechenden Pyrrolidine und Pyrrole bilden.

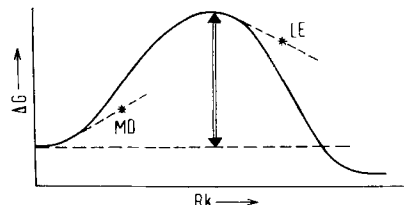
Das Aziridin wird bei diesen Reaktionen an einer C-N-Bindung gespalten. Ob die Cycloaddition radikalisch oder ionisch verläuft, ist noch ungeklärt. Beide Reaktionsweisen könnten die Stereoselektivität der zu (1) und (2) führenden Reaktionen erklären. [VB 22]

Quantentheoretische Abschätzungen chemischer Reaktivitäten

O. E. Polansky, Wien

Physikalisch-chemisches Kolloquium der Technischen Universität Berlin, am 24. Juni 1966

Mit der einfachen HMO-Theorie können chemische Reaktivitäten auf Grund der Moleküldiagramme (MD) oder auf Grund der Lokalisierungsenergien (LE) diskutiert werden. Als Maß für den Übergangszustand wird im ersten Fall ein Zustand zwischen Ausgangssystem und aktiviertem Komplex, im zweiten Fall ein Zustand zwischen aktiviertem Komplex und Reaktionsprodukt benutzt (siehe Abb.). Da beide Zustände fiktiv sind und nicht dem Übergangszustand entsprechen, ergeben sich für beide Methoden gewisse Unzulänglichkeiten, welche von R. D. Brown, ausführlich diskutiert wurden^[1].



Vorausgesetzt, daß der aktivierte Komplex, welcher bei den individuellen Reaktionen eines bestimmten Reaktionstyps durchlaufen wird, immer wieder in demselben, nicht zu breiten Bereich der Reaktionskoordinate (Rk) liegt sowie ferner, daß die Substituenten der Reaktionszentren keinen sterischen

[1] R. D. Brown, Quart. Rev. (chem. Soc., London) 6, 63 (1952).

